

# 一种基于 COMSOL 的四极场离子运动仿真模型

杨丽娜<sup>1,2</sup>, 熊行创<sup>1,2</sup>, 方向<sup>1,2</sup>

(1. 中国计量科学研究院, 北京 100029; 2. 国家市场监督管理总局重点实验室(计量数字化与数字计量), 北京 100029)

**摘要:** 四极场质谱仪是目前应用最广泛的小型质谱仪器之一。研究四极场中离子运动轨迹, 对于深入理解和认识四极场中离子的行为非常重要, 不仅有助于提出新的质谱技术问题, 也对质谱仪器研制具有指导意义。离子运动的数值模拟和仿真是研究四极杆中离子运动行为的高效数字化手段。本文基于 COMSOL Multiphysics 建立了四极场的数字仿真模型 Sim-Quaq-COM-V1.0, 应用该模型得到的仿真数据结果与理论计算结果一致, 可作为研究四极场中离子行为的精确数字化模型。在此基础上, 对比研究了双曲四极杆与圆柱四极杆中离子的运动行为, 相同条件下,  $m/z$  69 离子在双曲四极场中通过的数量约为圆柱四极场的 4 倍。该仿真计算模型能够快速配置全局参数, 节省几何设计和建模的时间, 降低计算难度; 模型支持并行计算技术, 在计算速度和计算量方面均有大幅提升, 能够同时处理大量离子, 缩短研究周期, 助力质谱仪器设计和研发技术的数字化发展。

**关键词:** 四极场; 数值模拟; 质谱仪; 仿真建模; COMSOL

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)04-0472-10

doi: 10.7538/zpxb.2023.0128

## A Simulation Model for Ion Motion in Quadrupole Field Based on COMSOL

YANG Li-na<sup>1,2</sup>, XIONG Xing-chuang<sup>1,2</sup>, FANG Xiang<sup>1,2</sup>

(1. National Institute of Metrology, Beijing 100029, China; 2. Key Laboratory of Metrology Digitalization and Digital Metrology for State Market Regulation, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Quadrupole mass spectrometer is currently one of the most widely used small-scale mass spectrometry instruments. Studying the ions trajectory in a quadrupole field is very important for a deeper understanding of the behavior of ions in quadrupole field, which not only helps to propose new scientific and technological issues in mass spectrometry, but also has practical guidance for the development of instruments. The digital simulation of ions trajectory is an efficient mean for studying the motion of ions in quadrupole field. In this paper, a digital simulation model of quadrupole field, namely Sim-Quaq-COM-V1.0, was established based on COMSOL Multiphysics. The simulation results of the model are in good agreement with the theoretical calculation results, and it can be used as an accurate digital model to study the behavior of ions in quadrupole fields. On this basis, the motion behavior of ions in the hyperbolic quadrupole and the cylindrical quadrupole were compared, and the number of  $m/z$  69 ions passing through the hyperbolic quadrupole field is about 4 times that of the cylindrical quadrupole field under the same conditions. The model has three advantages. Firstly, the self-designed general geometric model and grid were adopted as the built-in model, which can be used to simulate the cylindrical quadrupole field and hyperbolic quadrupole field of various geometric

sizes. The modular design is simple and clear. Users only need to modify the geometric parameters and mesh parameters to generate the corresponding geometric model and high-precision mesh. Secondly, the parameters of the model could be configured uniformly in a text file, and the model parameters could be adjusted in batches by modifying the text file. Lastly, the function of multi-core and cluster in COMSOL were utilized to achieve large-scale parallel computing through multi-CPU server and quickly process a large number of ions at the same time. Compared with other models like the default COMSOL model for cylindrical quadrupole field, the simulation speed and accuracy of this model are improved. Through the simulation calculation model, the time of geometric design and modeling is saved, the global parameters can be quickly configured, and the difficulty of calculation is reduced. The model supports parallel computing technology. It is greatly improved in terms of calculation speed and calculation amount, thus can process a large number of ions at the same time, shorten the research cycle, and help the digital development of mass spectrometer design and research technology.

**Key words:** quadrupole field; numerical simulation; mass spectrometer; simulation modeling; COMSOL

四极场质谱仪具有体积小、质量轻、结构简单、灵敏度高等优点,是目前应用最广泛的小型质谱仪器之一,主要用于化学分析、生命科学、食品安全、环境安全和国土安全等领域<sup>[1]</sup>。四极场质谱仪具有高联用性,可通过多重串联技术形成多级质谱仪<sup>[2]</sup>,也可以与其他仪器(如色谱仪)联用<sup>[3]</sup>。

四极场质谱仪不断发展、结构各异,但其核心组成是四极场。对四极场的研究方法可分为理论计算、实验验证和数值模拟:1)理论计算通过数学物理方法求解四极场的电场分布和离子运动行为,如解析法<sup>[4]</sup>和矩阵法<sup>[5]</sup>,但对于复杂多变的应用场景,物理方程需要适当的假设及条件限定才能得到求解结果,且所得结果在实际应用时会受限,多用于定性分析;2)实验验证能观测到直观现象,数据可靠性强,但成本高、周期长,而且结果的精确度受限于实验环境、实验设备的机械加工工艺和电器件发展水平,因此,得到的数据常作为其他研究方法有效性和正确性的检验标准;3)数值模拟虽然存在模型适用性、计算量和精度等方面的限制,但相较于前2种方法,能够更全面地分析复杂问题,同时能节省仪器设计和优化的成本,提高实验的安全性,随着计算机科学技术的发展,基于数值模拟的计算程序与模拟软件已成为分析影响质谱仪运行的外在因素及离子运动轨迹变化的有力工具<sup>[6]</sup>。

国内外学者对四极杆的工作原理、电场分布情况、电压参数和稳定工作区等已进行许多数值模拟研究<sup>[7-11]</sup>。例如,采用圆柱形电极时,当杆半径与场半径之比为1.148时,近似于双曲四极电势<sup>[8]</sup>;后续研究发现,当二者之比为1.12或1.13时,电势分布更接近于理想状态<sup>[12]</sup>。此外,有很多关于四极杆的计算程序<sup>[8,11-16]</sup>。如,Sudakov编写的专用于计算二维四极场中离子运动轨迹的程序,以及可用于四极杆模拟的程序SIMION<sup>[17-18]</sup>、ISIS<sup>[19-20]</sup>、ITSIM<sup>[21-22]</sup>、Sx32 simulator<sup>[23]</sup>、GEMIOS<sup>[12,24]</sup>和多物理场仿真软件COMSOL<sup>[25-30]</sup>等。基于多物理场仿真模型,能够解决更全面、更复杂的问题,如设计不同结构的四极杆,并计算方形四极杆中离子在不同射频电压振幅下的运动轨迹和通过率<sup>[10]</sup>;利用COMSOL设计模拟四极杆质量过滤器<sup>[11]</sup>检测甲醛;利用缓冲气模拟分析四极场中离子的碰撞损失,优化四极杆尺寸、离子入射和检测模式等<sup>[31]</sup>。

目前,四极场数值模拟研究面临的问题是:1)现有的数值模拟计算软件适用范围较窄,大多只可用于特定场景的四极场模拟计算,如SIMION适用于不同时变场、初始空间分布和速度分布下的离子运动轨迹模拟计算,GEMIOS适用于电磁力和气流影响下的离子轨迹模拟计算;2)模拟软件大多无通用几何模型,模拟工作需要从几何构体的设计出发,建立与实际仪器对应的高精度几何模型,当四极场的几何外形发生变化时,几

何模型需要重新构建,增加重复性工作;3)模型的参数配置分散,如几何模型参数需要在几何构建过程中调整,物理场参数需要在物理模型建立时确定,难以实现仪器设计和优化过程中不同类型参数的批量调整,无法满足仪器在各种运行状态下的测试条件和验证要求。

本文拟基于 COMSOL Multiphysics 5.4 建立仿真计算模型 Sim-Quaq-COM-V1.0,并应用该模型计算双曲四极杆和圆柱形四极杆组成的四极场中离子束的运动轨迹,通过计算离子束入射半径大小对通过离子数量的影响,分析 2 种四极场的差异,验证模型的可用性,测试模型的准确性,

旨为四极场数值模拟面临的问题提供解决方案,为仪器的设计和优化提供数字化工具。

## 1 模拟设计与实现

仿真计算模型 Sim-Quaq-COM-V1.0(以下简称仿真模型)可分为参数配置、几何建模、网格剖分、物理建模、数值计算和结果统计等 6 个模块。参数配置定义了模型的各项输入参数;几何建模、网格剖分、物理建模和数值计算这 4 个模块是模型的主体,涵盖了模型构建和数值计算的过程;结果统计确定了模型的输出数据。仿真模型的基本结构框架示于图 1。

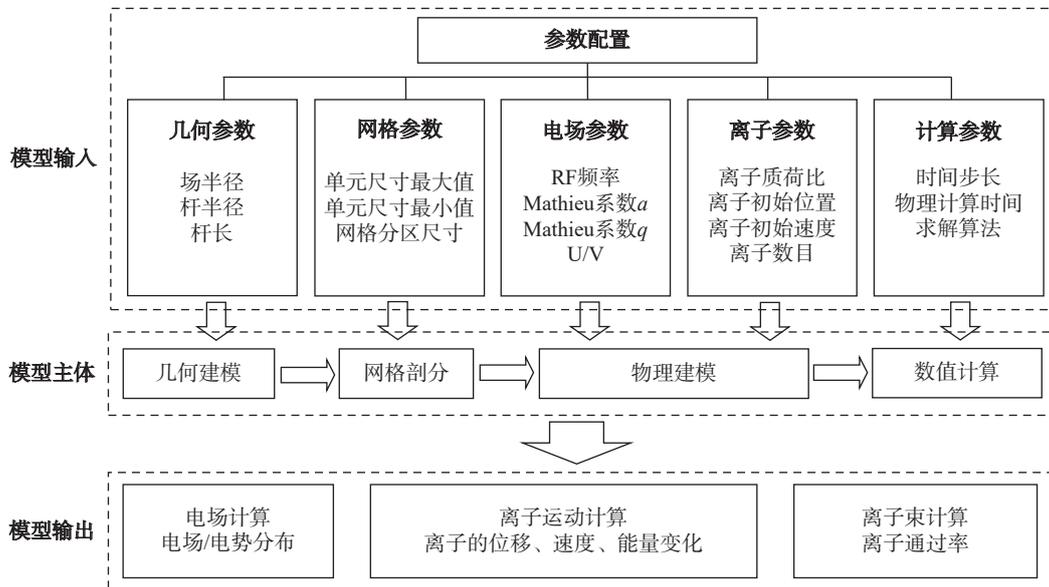


图 1 仿真模型的基本框架图

Fig. 1 Frame diagram of simulation model

参数配置模块采用设置全局参数的方式,分别从几何、网格、物理、离子和计算的维度定义模型的研究对象和仿真计算的参数。其中,几何参数包括四极场的半径、电极杆的尺寸等;网格参数包括网格计算单元的尺寸大小、网格数量等;物理参数包括电极杆的电压参数、工作点参数等;离子参数包括待筛选离子的物理性质,如质荷比、数量、初始位置和速率等;计算参数包括计算时间步长、计算总时间等。

几何建模模块是基于已设置的几何参数建立四极场的几何模型,模块包含自主设计的四极场通用几何模型,通过修改几何参数即可生成不同外形、不同尺寸的四极杆,适用性强。

网格剖分模块是基于已完成的几何模型,根据已设置的网格参数从单元尺寸大小和数量 2 个方面定义网格计算单元。网格质量是模型计算精度的重要影响因素,在本模块中,采用自主设计的优化网格划分方法,通过修改网格参数即可生成网格数量可控的高精度网格,从网格层面确保计算的速度和精度,这一模块非常重要。

物理建模模块是在网格的基础上从电场和离子 2 个方面构建的物理模型:1)基于已设置的物理参数确定四极杆各部件上(包括杆和外壳)施加的电压;2)基于已设置的离子参数确定离子的质荷比、初始位置、初始速率和数量等。

数值计算模块是基于已设置的计算参数确定求解器细节并执行计算,计算所需时间不仅取决于计算的时间步长和物理时间,也受网格数量、几何模型的规模和物理模型的复杂程度影响。在有限的计算资源下,为了提高计算速度和精度,数值计算模块中离子轨迹计算均采用 GMRES 迭代求解法 (Generalized Minimum RESidual) 和雅可比预处理方法,并采用龙格-库塔算法精确时间步进方式以提高计算精度。在离子轨迹仿真中,由于涉及大量的物理计算和数值模拟,因此需要足够的计算资源。如果使用传统的串行计算方法,仿真时间非常长,不利于快速分析和处理实验数据;而并行计算通过将计算任务分配给多个处理器或计算机同时处理,可以显著提高计算效率,缩短仿真时间,加快研究进度<sup>[32-33]</sup>。通常,随着并行计算规模的增加,仿真时间会成比例减少,性能得到明显提升。

仿真模型的计算流程示于图2。应用仿真模型计算时,仅需通过参数文件的方式对模型进行全局参数配置,即可将模型修改为目标研究对象,无需再调整模型中的几何、网格、物理和计算模块,节省了模型构建时间;完成参数配置后,可直接执行计算,由于模型的计算速度较快,能够节省等待时间;完成计算后,可基于模型输出的计算数据文件进行分析与统计,最终得到结果报告。

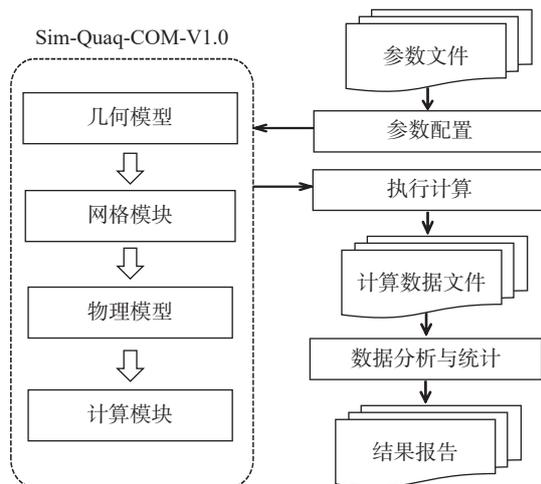


图2 计算流程

Fig. 2 Calculation process

综上所述,仿真模型具有以下优点:1)模型内置自主设计的通用几何模型和网格可用于模拟仿真各种几何尺寸的圆柱四极场和双曲四极

场,只需修改几何参数与网格参数即可生成相应的几何模型和高精度网格,节省了用户设计和构建模型的时间,模块化设计简洁明了,操作过程简单,易学易用,对用户友好;2)全局参数可配置,使用 para.txt 文件即可批量调整模型参数,无需对模型中各模块进行逐一调整,缩短了研究周期;3)建立的仿真模型充分利用 COMSOL 多核和集群计算功能,当前所使用的计算服务器规格为 Intel(R) Xeon(R) Gold 5218 CPU@2.30GHz,多 CPU 内核并行计算,提供更好的共享内存加速,同时处理大量的离子计算。以本文采用的圆柱四极场为例,优化网格数量约 150 万,场中心区域网格单元的尺寸均在 0.01~0.05 mm 范围内,时间步长为 0.02 个射频(RF)周期,仿真模型计算单个离子在 125 个 RF 周期内的运动,耗时在 2 min 内;当离子数量增加到近 2 万时,耗时 30 min 左右;计算 2 万个离子的运动轨迹,  $m/z$  从 68 变化到 70,  $m/z$  变化间隔为 0.1,总耗时约 30 h。相较于其他模型,如 COMSOL 默认生成的网格单元尺寸为 0.05 mm 的圆柱四极杆模型,网格数量减小了 88%,计算耗时减少了 63%,离子通过率提高了 30%,可以看出,本模型在模拟速度及模拟精度方面均有提升。

下面将应用仿真模型计算 2 种具体的四极场,分析模型的精确性和可用性,并对比研究 2 种四极场的差异。

### 1.1 几何建模

本文采用的双曲四极杆和圆柱四极杆的三维几何模型示于图3,几何尺寸参数列于表1,其中,圆柱四极杆的杆半径与场半径之比约为 1.127。

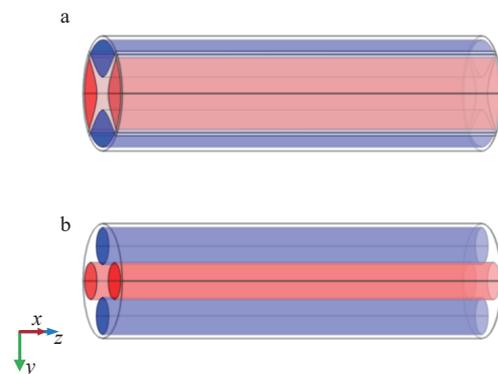


图3 双曲四极杆(a)和圆柱四极杆(b)的三维几何模型  
Fig. 3 3D geometry models of hyperbolic quadrupole (a) and cylindrical quadrupole (b)

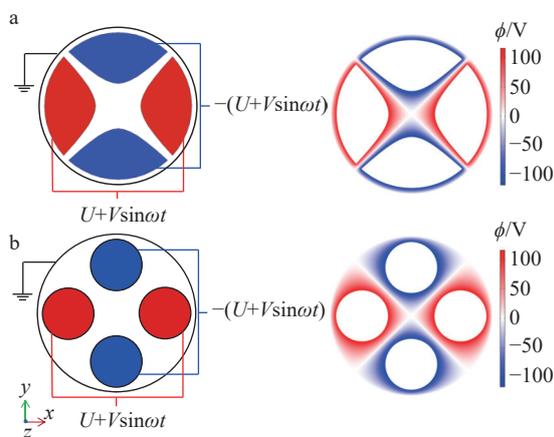
表1 几何模型参数

Table 1 Parameters of geometric modeling

名称 Name	场半径( $r_0$ ) Field radius/mm	杆半径( $r$ ) Electrode radius/mm	杆长( $L$ ) Electrode length/mm	四极杆外壳半径( $r_c$ ) Quadrupole shell radius/mm
双曲四极杆	5.325	—	130	$3.5r_0$
圆柱四极杆	5.325	6	130	$3.5r_0$

## 1.2 物理建模

设置直流电压为  $U$ , 交流电压为  $V\sin\omega t$  ( $\omega=2\pi f$ , 交流频率  $f=905$  kHz), 根据马修方程可知, 通过改变四极场的几何参数和电压参数, 能够筛选出特定质荷比离子。本研究中, 四极场的几何参数不变, 而电压参数取决于待筛选离子的质荷比以及四极场的稳定性参数  $a$  和  $q$ <sup>[4,34-36]</sup>。当  $a=0.23$ 、 $q=0.7$ , 假设待筛选离子为  $m/z$  69 时, 通过理论计算可得到对应的直流和交流工作电压, 进而对空间电场进行计算, 得到四极场的电势分布。2 种四极杆施加的电压及对应的电场分布示于图 4。



注: a. 双曲四极杆; b. 圆柱四极杆

图4 四极杆上施加的电压及四极场  $x$ - $y$  平面的电势瞬态分布

Fig. 4 Voltage applied to the quadrupoles and the transient distribution of electric potential in the  $x$ - $y$  plane

## 1.3 离子运动模拟

当  $a=0.23$ 、 $q=0.7$  时, 为了更全面地研究四极场对特定质荷比离子的筛选作用, 本研究在模拟中采用包含待筛选离子的 3 种不同质荷比离子对比质荷比增大和减小时离子运动轨迹的变化, 其中离子的初始位置和速度均保持一致, 列于表 2。

表2 离子运动轨迹的模拟参数

Table 2 Simulation parameters of ion trajectories

名称 Name	初始位置 Initial position ( $x_0, y_0, z_0$ )/mm	初始速度 Initial velocity ( $v_{x0}, v_{y0}, v_{z0}$ )/(m/s)
数值	(0.02 $r_0$ , 0.02 $r_0$ , 0)	(0, 0, 1000)

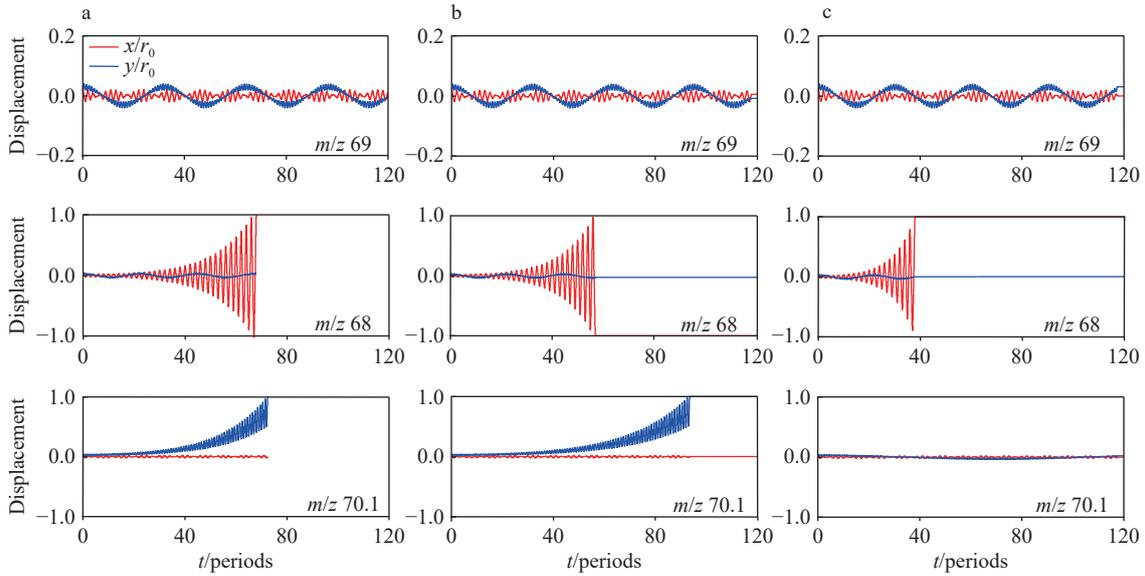
## 2 模型测试与结果

为考察四极场的工作性能, 分别采用不同的模型和方法对比 3 种不同质荷比离子在四极场中的计算结果, 验证模型的精确性。在此基础上, 对比不同入射半径时通过的离子数量, 分析双曲四极杆和圆柱四极杆的差异, 验证模型的可用性。

### 2.1 模拟计算与理论计算的对比

当马修参数  $a=0.23$ 、 $q=0.7$  时, 以  $m/z$  28、69 和 512 为代表, 分析小、中、大质荷比离子的运动轨迹。以  $m/z$  69 为例, 分别采用理论计算和 2 种仿真模型计算其在四极场中的运动轨迹, 在电势分布不变的情况下, 分析改变离子质荷比时, 四极场可通过的离子质荷比最小值和最大值, 结果示于图 5。

理论计算数据是基于理想双曲四极杆计算得到的二维四极场离子运动轨迹数据。对比  $a=0.23$ 、 $q=0.7$  时待筛选离子 ( $m/z$  69) 在  $x$ 、 $y$  方向的稳定性可知, 双曲四极场中的数值模拟结果与理论计算的理想双曲四极场结果相符; 当电场不变、增大或减小离子质荷比 ( $m/z$  70.1、68) 时, 离子出现大幅振荡并撞壁, 模拟结果与理论预期相符, 验证了仿真模型的可靠性。对比圆柱四极场与理论计算的理想双曲四极场, 待筛选离子 ( $m/z$  69) 的结果相符; 减小离子质荷比 ( $m/z$  68) 时, 离子出现大幅振荡并撞壁, 模拟结果仍然与理论计算相符; 增大离子质荷比 ( $m/z$  70.1) 时, 圆柱四极场中的离子仍能稳定运动, 但与理论计算的理想双曲四极场结果出现偏差, 显示了电极杆形状改变对离子运动轨迹的影响, 验证了仿真模型的精确性。综上所述, 在相同的计算条件下,



注：a. 理想双曲四极场中运动轨迹的理论计算结果；b. 双曲四极场中运动轨迹的模拟仿真结果；  
c. 圆柱四极场中运动轨迹的模拟仿真结果

图 5 当  $a=0.23, q=0.7$  时,  $m/z$  69、68 和 70.1 离子在  $x, y$  方向的位移随时间的变化  
Fig. 5 Time-variation displacement of  $m/z$  69, 68, 70.1 ions in the  $x$  and  $y$  directions for a working point at the Mathieu parameter of  $a=0.236$  and  $q=0.706$

双曲四极场的模拟结果与理论计算的理想双曲四极杆结果一致, 圆柱四极场的模拟结果与理论计算的理想双曲四极杆结果出现预期偏差, 模拟实验结论与预期相符, 验证了模型的可靠性和精确性。

当  $a=0.23, q=0.7$  时,  $m/z$  28 和 512 的离子运动计算结果示于附图 1~2(请登录《质谱学报》网站 <https://zpxb.xml-journal.net> 下载)。分析这 2 种不同质荷比待筛选离子在  $x, y$  方向的稳定性可知, 模拟仿真的双曲四极场结果均与理论计算的理想双曲四极场结果一致, 验证了模拟计算的可靠性。当电场不变、减小或增大离子质荷比时, 双曲四极场的模拟结果与理论计算的理想双曲四极场基本一致, 圆柱四极场的模拟结果与理论计算的理想双曲四极场结果出现偏差, 这与预期相符。另外, 双曲四极场仿真模型中的离子出现大幅振荡并撞壁的位置点与理论计算出现微小偏差, 质荷比越大, 偏差越明显, 其原因可能是数值计算精度不够, 对于大质荷比离子应采用更高质量的网格和更高精度的算法。

### 2.2 圆柱四极场和双曲四极场的对比

从单一离子的运动轨迹可以看出, 圆柱四极场和双曲四极场对离子运动有不同程度的影

响。当多个离子同时入射时, 由于离子在四极场中的运动受初始位置的影响, 因此, 随着入射半径的增加, 通过的离子数量发生变化, 这种变化在 2 种四极场中具有差异性。

当四极场工作参数  $a=0.236, q=0.706$  时, 初始时所有离子按均匀密度的方式分布在以场中心为圆心、半径为  $dr$  的入口平面上, 入射半径  $dr=0.1r_0 \sim 0.99r_0$  内的离子数量列于表 3, 其中

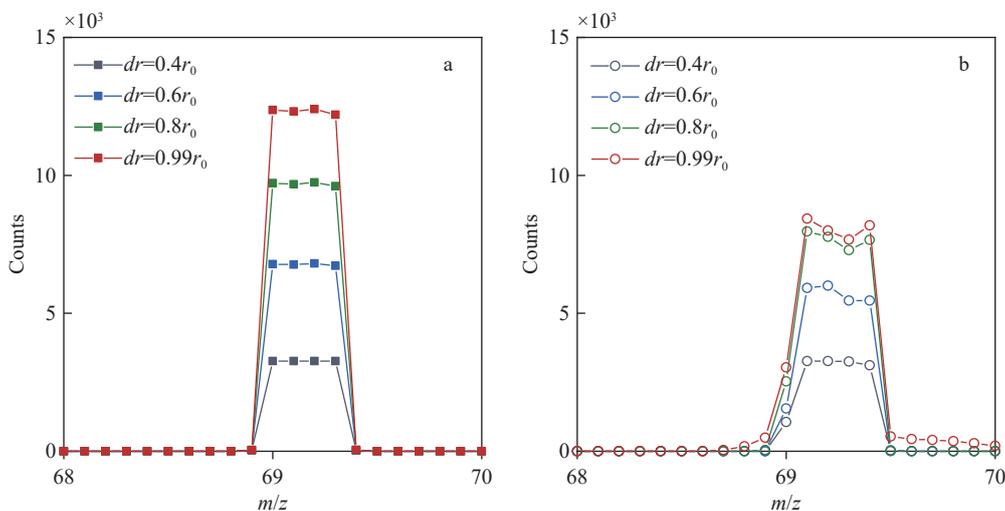
表 3 不同半径入射的离子数量  
Table 3 Number of ions with different incident radiuses

入射半径 Incident radius/mm	离子数量 Ion number
$0.1r_0$	205
$0.2r_0$	817
$0.3r_0$	1837
$0.4r_0$	3265
$0.5r_0$	5102
$0.6r_0$	7347
$0.7r_0$	9999
$0.8r_0$	13060
$0.9r_0$	16529
$0.99r_0$	20000

$r_0=5.325$  mm 为当前四极场的场半径。

采用  $m/z$  69 计算得到的电压值进行参数化

扫描  $m/z$  68~70 范围内的离子, 分析不同质荷比时通过四极场的离子数量, 结果示于图 6。



注: a. 双曲四极场; b. 圆柱四极场

图 6 当  $a=0.236$ 、 $q=0.706$ , 不同入射半径时, 通过的离子数量分布

Fig. 6 Distribution of ion numbers passing through with different incident radius for a working point at the Mathieu parameter of  $a=0.236$  and  $q=0.706$

双曲四极场的计算结果与理论预测一致, 随着入射半径的增加, 通过的离子数量增加, 并在  $dr=0.99r_0$  时达到峰值, 离子谱峰位于  $m/z$  69~69.3, 峰宽  $m/z$  0.3, 示于图 6a。相同条件下, 在圆柱四极场中, 随着入射半径的增加, 通过的离子数量增加, 但在  $dr=0.8r_0$  时接近峰值, 继续增加入射半径, 通过的离子数量增幅极小, 离子谱峰位于  $m/z$  69.1~69.4, 峰宽  $m/z$  0.3, 示于图 6b。由此可知, 不同结构的四极场会影响谱峰的位置和高度, 且允许通过的入射离子半径不同。

对于  $m/z$  69 离子, 不同入射半径时, 四极场出口处的离子通过数量列于表 4。可知, 在入射半径相同时, 双曲四极场中通过的离子数量大于圆柱四极场, 且随着入射半径的增大两者的差异增大; 当入射半径  $dr=0.99r_0$  时, 在相同的离子初始分布下, 双曲四极场允许通过的离子数量约为圆柱四极场的 4 倍。

当入射半径  $dr=0.99r_0$  时, 基于谱峰位置统计通过的离子和未通过的离子的初始位置分布示于图 7。可见, 当入射半径  $dr=0.99r_0$  时, 双曲四极场出口处通过的离子和未通过的离子的初始位置具有规律性, 当离子的初始  $y$  坐标绝对值过大时, 不能通过四极场, 这与理论分析结果一致,

表 4 不同入射半径时,  $m/z$  69 离子在四极场出口处的通过数量

Table 4 Number of  $m/z$  69 ions with different incident radius detected at the exit of the quadrupole field

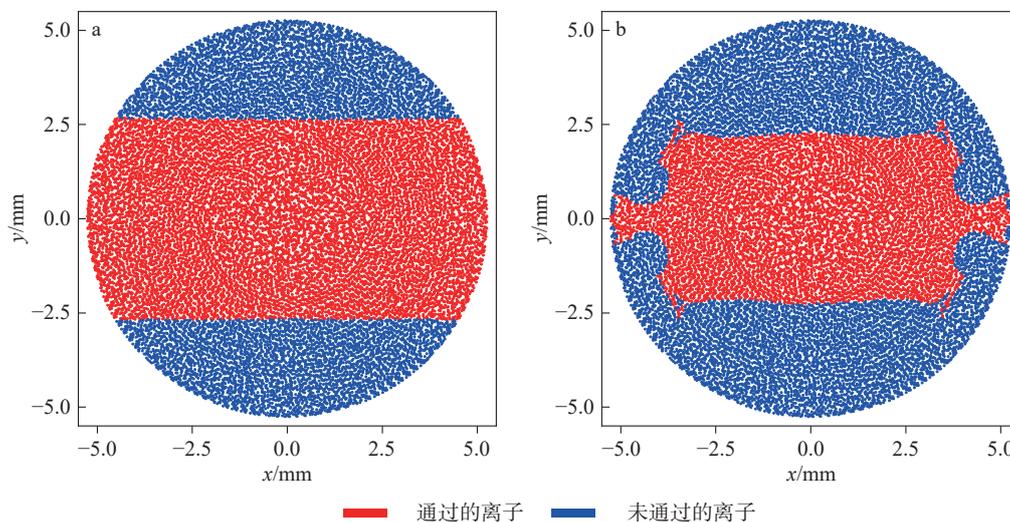
入射半径 Incident radius/mm	离子数量 Number of ions		$N_H/N_C$
	双曲四极场 Hyperbolic quadrupole field	圆柱四极场 Cylindrical quadrupole field	
$0.1r_0$	205	178	1.1517
$0.2r_0$	817	443	1.8442
$0.3r_0$	1837	833	2.2053
$0.4r_0$	3265	1055	3.0948
$0.5r_0$	5102	1271	4.0142
$0.6r_0$	6783	1551	4.3733
$0.7r_0$	8282	2040	4.0598
$0.8r_0$	9714	2527	3.8441
$0.9r_0$	11116	2904	3.8278
$0.99r_0$	12364	3041	4.0658

注:  $N_H/N_C$  表示双曲四极场与圆柱四极场通过离子数量之比

计算得到通过的离子与未通过的离子的分界线位置约为  $|y|=2.67$  mm, 示于图 7a。对于圆柱四极场, 同样存在与双曲四极场相似的  $y$  坐标通过分界线, 但不同的是, 圆柱四极场中离子的初始  $x$

坐标也会影响结果,当离子的初始 $x$ 坐标过大时,即使初始 $y$ 坐标为0,也无法通过四极场,示于图7b。造成这种差异的原因是离子的初始位置

分布决定了其在四极场中的运动轨迹,同时,同一初始位置的离子在不同四极场中的运动轨迹不同,从而导致2种四极场出口处的通过率不同。



注: a. 双曲四极杆; b. 圆柱四极杆

图7 当 $a=0.236$ 、 $q=0.706$ 时,在谱峰位置通过四极场的离子和未通过的离子的初始位置分布图

Fig. 7 Initial position distribution of ions passing and not passing through the quadrupole field at the mass spectrum peak for a working point at the Mathieu parameter of  $a=0.236$  and  $q=0.706$

### 3 结论与展望

本研究基于四极场建立了四极质谱质量分析器的仿真模型 Sim-Quaq-COM-V1.0, 其具有精度高、适用范围广、全局参数可配置以及计算高效等优点。用户可通过修改参数文件的方式快速调整模型,适用于多种几何尺寸的四极场,允许任意设置电参数和离子参数,如离子质荷比、初始位置、初始速度和释放数量等,无需重复建模,节省研究成本,缩短研究周期,便于实验测试多种条件下离子在四极场中的运动行为,可研究常规测试装置中难以进行的实验,分析常规实验中难以观测到的现象和规律,有利于质谱技术的提升和优化。

通过模拟仿真得到了双曲四极场和圆柱四极场中不同质荷比离子的运动轨迹,可以更直观地观测和比对离子的运动行为。基于2种四极场的计算结果,研究了四极杆的几何形状对离子筛选的影响,考察了 $m/z$  69离子束在入射半径 $dr=0.99r_0$ 时出口处的离子通过情况以及初始位置分布对离子运动行为的影响,发现同样初始条件下,双曲四极场中允许通过的离子数量约为圆柱四极场的4倍,且2种四极场计算得到的谱峰

存在差异性。

后续将利用模型的扩展性,逐步完善并形成四极质谱的多物理仿真系统,建立数字化设计平台,并考虑仪器的多级结构,添加不同的物理场景,包括离子碰撞、空间电荷以及背景气体等,从数字孪生的角度分析和解决质谱仪器在设计、研制、优化和实际应用中遇到的复杂问题,缩短研究周期,降低研究成本和计算难度,推动质谱仪器的数字化发展进程。

### 参考文献:

- [1] 王桂友, 臧斌, 顾昭. 质谱仪技术发展与应用[J]. 现代科学仪器, 2009(6): 124-128.  
WANG Guiyou, ZANG Bin, GU Zhao. Development and application of the mass spectrometry[J]. Modern Scientific Instruments, 2009(6): 124-128(in Chinese).
- [2] 谢洁, 易可可, 高文静, 刘浩, 李家练, 黄泽建, 刘梅英, 余青霓, 王涵文, 江游, 戴新华, 方向. 基于四极杆-线形离子阱串联质谱技术测量血清 25OHD[J]. 质谱学报, 2023, 44(1): 13-24.  
XIE Jie, YI Keke, GAO Wenjing, LIU Hao, LI Jialian, HUANG Zejian, LIU Meiyong, YU Qingni, WANG Hanwen, JIANG You, DAI Xinhua, FANG Xiang. Determi-

- nation of 25OHD in serum based on quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometric technique[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2023, 44(1): 13-24 (in Chinese).
- [3] 阮小娇, 盛华栋, 周玮, 邢峰, 徐腾洋. 固相萃取净化-气相色谱-三重四极杆串联质谱法同时测定奶粉中多氯联苯和邻苯二甲酸酯[J]. *质谱学报*, 2020, 41(3): 278-289.  
RUAN Xiaojiao, SHENG Huadong, ZHOU Wei, XING Feng, XU Tengyang. Determination of polychlorinated biphenyls and phthalate esters in milk powders by GC-MS/MS with solid phase extraction[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2020, 41(3): 278-289 (in Chinese).
- [4] PAUL W, REINHARD H P, von ZAHN U. Das elektrische massenfilter als massenspektrometer und isotopentrenner[J]. *Zeitschrift Für Physik*, 1958, 152(2): 143-182.
- [5] DAWSON P H. A detailed study of the quadrupole mass filter[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1974, 14(4): 317-337.
- [6] MA F M, TAYLOR S. Simulation of ion trajectories through the mass filter of a quadrupole mass spectrometer[J]. *IEEE Proceedings-Science, Measurement and Technology*, 1996, 143(1): 71-76.
- [7] 王伟民, 徐锐峰, 江游, 张帝, 徐福兴, 丁传凡. 离子阱中3种软件程序的离子运动轨迹数值模拟对比[J]. *质谱学报*, 2022, 43(4): 495-503.  
WANG Weimin, XU Ruifeng, JIANG You, ZHANG Di, XU Fuxing, DING Chuanfan. Comparison of numerical simulation of ion trajectories in three simulation programs of ion trap[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2022, 43(4): 495-503 (in Chinese).
- [8] DENISON D R. Operating parameters of a quadrupole in a grounded cylindrical housing[J]. *Journal of Vacuum Science Technology*, 1971, 8(1): 266-269.
- [9] HIEKE A. 3D electro-pneumatic Monte Carlo simulations of ion trajectories and temperatures during RF quadrupole injection in the presence of gas flow fields[C]//52nd ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Nashville, TN, 2004.
- [10] JIANG P, ZHOU Z, WU S, ZHAO Z. A novel quadrupole mass filter based on rectangular electrodes [C]//2018 Eighth International Conference on Instrumentation & Measurement, Computer, Communication and Control (IMCCC), Harbin, China, 2018: 1 524-1 527.
- [11] PATHAK S, BANSAL D, RANGRA K. Design and simulation of quadrupole mass filter for the detection of carcinogenic substance formaldehyde[C]//One Day Workshop on Recent Trends in Transducers and Actuators, Pilani, India, 2019.
- [12] GIBSON J R, TAYLOR S. Numerical investigation of the effect of electrode size on the behaviour of quadrupole mass filters[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2001, 15(20): 1 960-1 964.
- [13] ZHAO X, GRANOT O, DOUGLAS D J. Quadrupole excitation of ions in linear quadrupole ion traps with added octopole fields[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2008, 19(4): 510-519.
- [14] SUDAKOV M, KONENKOV N, DOUGLAS D J, GLEBOVA T. Excitation frequencies of ions confined in a quadrupole field with quadrupole excitation[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2000, 11(1): 10-18.
- [15] GAO C. Space charge effects in linear quadrupole ion traps[D]. Vancouver, Canada: University of British Columbia, 2015.
- [16] 贺木易, 邵睿婷, 冯焱, 郭丹, 张虎忠, 徐伟. 离子阱质谱中离子轨迹算法研究[J]. *质谱学报*, 2015, 36(3): 217-222.  
HE Muyi, SHAO Ruiting, FENG Yan, GUO Dan, ZHANG Huzhong, XU Wei. Study of the simulation method about ion trajectory[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2015, 36(3): 217-222 (in Chinese).
- [17] DAHL D A. Simion for the personal computer in reflection[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, 200(1/2/3): 3-25.
- [18] VERYOVKIN I V, CALAWAY W F, PELLIN M J. A virtual reality instrument: near-future perspective of computer simulations of ion optics[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2004, 519(1/2): 363-372.
- [19] FORBES M, SHARIFI M, CROLEY T, LAUSEVIC Z, MARCH R. Simulation of ion trajectories in a quadrupole ion trap: a comparison of three simulation programs[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 1999, 34(12): 1 219-1 239.
- [20] LONDRY F A, ALFRED R L, MARCH R E. Computer simulation of single-ion trajectories in paul-type ion traps[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 1993, 4(9): 687-705.
- [21] BUI HUY A, GRAHAM COOKS R. Windows version of the ion trap simulation program ITSIM: a powerful

- heuristic and predictive tool in ion trap mass spectrometry[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 1998, 33(4): 297-304.
- [22] MARCH R E, TODD J F J. Quadrupole ion trap mass spectrometry[M]. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005.
- [23] LONDRY F A, HAGER J W. Mass selective axial ion ejection from a linear quadrupole ion trap[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2003, 14(10): 1 130-1 147.
- [24] A Hieke. GEMIOS-a 64-bit multi-physics gas and electromagnetic ion optical simulator[C]//Proceedings of the 51st ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, 2003.
- [25] 姜佩贺, 赵占锋. 一种面向低真空环境的质量分析方法仿真研究[J]. *质谱学报*, 2020, 41(6): 588-594.  
JIANG Peihe, ZHAO Zhanfeng. Simulation on a novel method for low vacuum mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2020, 41(6): 588-594 (in Chinese).
- [26] 姜佩贺, 周志权, 陈焕文, 赵占锋. 低真空环境下四极杆质量分析器灵敏度仿真研究[J]. *质谱学报*, 2018, 39(1): 20-27.  
JIANG Peihe, ZHOU Zhiquan, CHEN Huanwen, ZHAO Zhanfeng. Simulation of sensitivity in quadrupole mass spectrometer at low vacuum[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2018, 39(1): 20-27(in Chinese).
- [27] 姜佩贺, 穆鹏华, 王中训, 赵占锋. 面向海洋应用的低真空质谱仪操作模式研究[J]. *质谱学报*, 2019, 40(6): 558-564.  
JIANG Peihe, MU Penghua, WANG Zhongxun, ZHAO Zhanfeng. Low-vacuum quadrupole mass spectrometry for marine applications[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2019, 40(6): 558-564(in Chinese).
- [28] 张晶晶, 李明, 姜杰, 乔晓林, 张冬冬. 基于有限元法的离子迁移谱电场数值模拟研究[J]. *质谱学报*, 2014, 35(3): 232-237.  
ZHANG Jingjing, LI Ming, JIANG Jie, QIAO Xiaolin, ZHANG Dongdong. Numerical simulation of electric field for ion mobility spectrometer based on finite element method[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2014, 35(3): 232-237(in Chinese).
- [29] 张志良, 孙越强, 李永平, 郑晓亮, 艾讲赵. 基于COMSOL的星载四极质谱仪仿真分析[J]. *真空科学与技术学报*, 2022, 42(7): 517-524.  
ZHANG Zhiliang, SUN Yueqiang, LI Yongping, ZHENG Xiaoliang, AI Jiangzhao. Simulation and analysis of spaceborne quadrupole mass spectrometer based on COMSOL[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2022, 42(7): 517-524(in Chinese).
- [30] 时仪. 基于COMSOL的四极质谱仪仿真研究与结构优化[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.
- [31] HAETTNER E, DICKEL T, FABIAN B, FLECKENSTEIN T, GEISSEL H, PETRICK M, PLAß W, SCHEIDENBERGER C. An RFQ mass filter for SHIPTRAP[J]. *GSI Scientific Report 2007*, Darmstadt: GSI, 2008: 210.
- [32] 谷照升. 基于多核CPU的并行计算设计[J]. *长春工程学院学报(自然科学版)*, 2009, 10(3): 92-94.  
GU Zhaosheng. Design for multi kernel CPU based parallel computing[J]. *Journal of Changchun Institute of Technology (Natural Sciences Edition)*, 2009, 10(3): 92-94 (in Chinese).
- [33] GUO D, HE M, WANG Y, XIONG X, FANG X, XU W. GPU assisted simulation study of ion-ion reactions within quadrupole ion traps[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2015, 26(7): 1 233-1 241.
- [34] CAMPBELL R, PÉRÈS J M. Théorie générale de l'équation de mathieu et de quelques autres équations différentielles de la mécanique[M]. Paris: Masson et Cie, 1955.
- [35] McLACHLAN N W. Theory and application of Mathieu functions[M]. Oxford: Clarendon Press, 1947.
- [36] SUDAKOV M Y, APATSKAYA M V. Concept of the effective potential in describing the motion of ions in a quadrupole mass filter[J]. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2012, 115(2): 194-200.

(收稿日期: 2023-11-16; 修回日期: 2023-12-14)